Zur Kenntnis des p-Toluchinolin-m-Merkaptans.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Joseph Glück

aus

Nürnberg.

ACAD. LUDWIGS BAT. BIBL.

Nürnberg.
Druckereigenossenschaft „Noris".
1910.

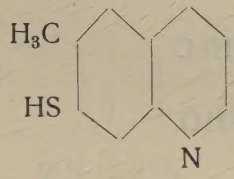
Prodekan:
Geheimrat Prof. Dr. Lüroth.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Meiner lieben Mutter!

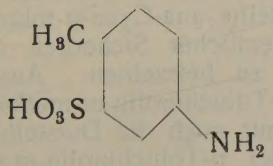
Einleitung.

Wie Edinger*) zeigte, lassen sich Bz-Chinolinmerkaptane über die entsprechenden Sulfosäuren und deren Säurechloride darstellen. Nachdem seine Schüler Kochmann und Wolff anderweitig substituierte Bz-Chinolinmerkaptane nebst deren Derivaten eingehend untersucht hatten, erhielt ich die Aufgabe, mich mit dem p-Toluchinolin-m-merkaptan



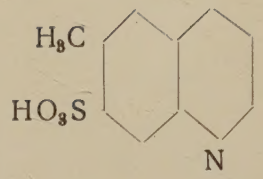
sowie einer Reihe von dessen Derivaten zu beschäftigen.

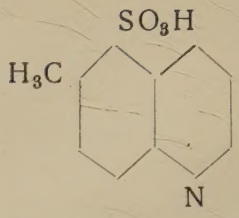
Nach der Vorschrift Edingers**) ging ich von der Toluidinsulfosäure



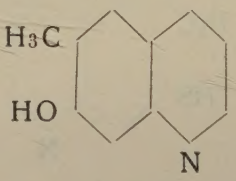
aus, die der Skraup'schen Synthese unterworfen wurde. Da hierbei der Theorie nach zwei Isomere entstehen können und zwar

*) B. B. 41, 937.
**) B. B. 42, 4316.

I 

II 

p-Toluchinolin-m-sulfosäure wie p-Toluchinolin ana-sulfosäure, so war zunächst die Konstitution der für die Merkaptandarstellung verwandten Sulfosäure festzustellen. Wie Edinger*) beschreibt, lässt sich die Sulfosäure durch die Kalischmelze in das zugehörige Oxytoluchinolin überführen. Da das so erhaltene Produkt sich als nicht identisch mit dem von Noelting und Trautmann**) beschriebenen ana-Oxy-p-toluchinolin erwies, so musste, sofern durch die Schmelze keine Wanderung eingetreten war, das p-Methyl-m-oxychinolin vorliegen.



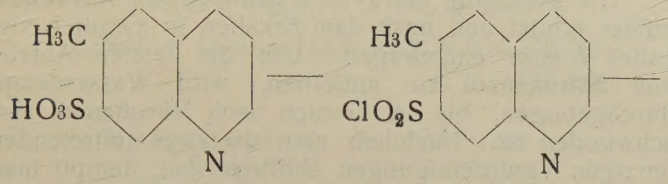
Ferner gelang es Edinger***) durch Verschmelzen der fraglichen Toluchinolinsulfosäure mit Cyankalium ein Nitril zu erhalten, das einen ganz anderen Schmelzpunkt aufweist als das hier in Betracht kommende von Finger†) dargestellte ana-Cyan-p-toluchinolin. Es ist demnach mit ziemlicher Sicherheit die Sulfogruppe als metaständig zu betrachten. Ausser den Untersuchungen des p-Toluchinolin-m-merkaptans und seiner Derivate wurde mir noch die Darstellung einer Reihe von Derivaten der p-Toluchinolin-m-sulfosäure sowie des p-Tolu-m-oxychinolins übertragen.

---

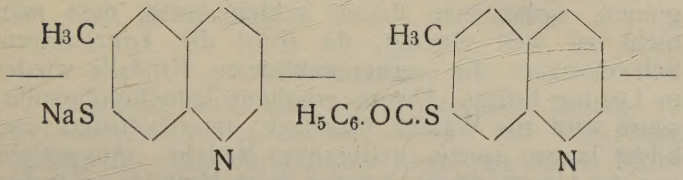
*) B. B. 42, 4316.
**) B. B. 23, 3657.
***) B. B. 42, 4317.
†) J. pr. 79, 454.

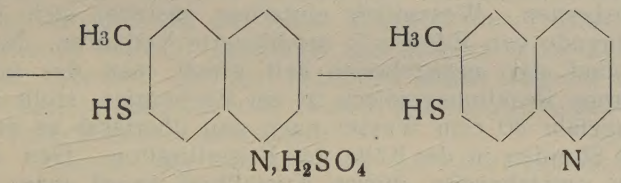
Was die Darstellung des Merkaptans selbst betrifft, so wurde die von Edinger B. B. 41, 937 angegebene Methode ausgeführt.

Der Reaktionsverlauf lässt sich durch folgende Formelbilder skizzieren:



—— **Zinndoppelsalz des Merkaptans** ——

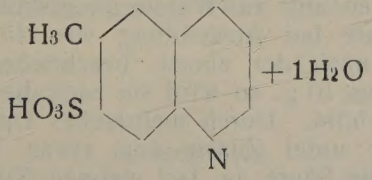




Experimenteller Teil.

I.

p-Toluchinolin-m-Sulfosäure.



Man erhält die Toluchinolin-m-sulfosäure auf dem Weg der Skraupschen Synthese, indem man p-Toluidin-o-sulfosäure mit Glycerin, Nitrobenzol und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. Die Mengenverhältnisse sind folgende:

p-Toluidin-o-sulfosäure . . . . . 45 g
Entwässertes Glycerin . . . . . 45 ccm
Nitrobenzol . . . . . 15 ccm
Koncentrierte Schwefelsäure . . . . . 45 ccm.

Die Mischung wird 7—8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und nach dem Erkalten in ziemlich viel kaltes Wasser eingetragen. Um die letzten Anteile von Nitrobenzol zu entfernen, wird Wasserdampf durchgeblasen, bis der Geruch nach Nitrobenzol verschwunden ist. Nachdem man die stets auftretenden harzigen Verunreinigungen abfiltriert hat, dampft man in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbad so lange ein, bis sich reichlich Kristalle abzuscheiden beginnen, wobei man darauf achten muss, dass man nicht zu weit einengt, da sonst die konzentrierte Schwefelsäure die vorher gebildeten Kristalle wieder in Lösung bringt. Die so erhaltene Toluchinolinsulfosäure wird aus Wasser mehrfach umkristallisiert und bildet lange, spitze, hellbraune Nadeln. Abgesehen von der Umständlichkeit liefert diese Methode schlechte Ausbeuten. Wesentlich einfacher gestaltet sich das folgende von Edinger*) modifizierte Verfahren. Nach Ablauf der angegebenen Zeit giesst man das noch warme Reaktionsgemisch in ein Becherglas, spült mit ungefähr 80 ccm Wasser nach und überlässt es etwa 12 Stunden in der Kälte der Kristallisation. Den dabei entstehenden dicken Kristallbrei saugt man ab, wäscht mit Alkohol und Aether und digeriert ihn zur Entfernung harziger Verunreinigungen kurze Zeit mit Alkohol auf dem Wasserbad. Das Reaktionsprodukt wird dann abfiltriert, abermals mit Alkohol und Aether ausgewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Betrug die Ausbeute bei Anwendung von 45 g Toluidinsulfosäure nach der zuerst beschriebenen Methode besten Falles 10 g, so wird sie nach diesem Verfahren auf 20 g erhöht. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle gelingt es, die Säure in fast weissen Kristallen zu erhalten. Die p-Toluchinolin-m-sulfosäure kristallisiert mit einem Molekül Wasser. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem.

---

*) B. B. 42, 4315.

Analyse:

$C_{10}H_9NSO_3 + 1H_2O = 241{,}20.$

0,3302 g ergaben 0,6125 g CO_2 und 0,1306 g H_2O

0,1506 g ergaben 0,1460 g $BaSO_4$

0,2858 g ergaben 14,6 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet:	Gefunden:
C: 49,8%	50,3%
H: 4,4%	4,39%
N: 5,81%	5,75%
S: 13,28%	13,35%

Baryumsalz.

Versetzt man eine heisse wässerige Lösung von p-Toluchinolin-m-sulfosäure solange mit Baryumkarbonat, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, filtriert heiss vom ungelöst gebliebenen Baryumkarbonat ab und kristallisiert die beim Abkühlen des Filtrats erhaltenen Kristalle nochmals aus Wasser unter Zusatz von Alkohol um, so entstehen nach längerer Zeit weisse, seidenglänzende Nadeln des Baryumsalzes der p-Toluchinolin-m-sulsosäure.

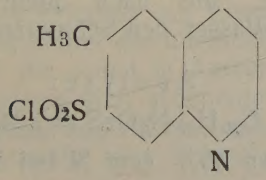
Analyse des bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes.

$$C_{10}H_8SO_3\frac{Ba}{2}N = 290{,}7.$$

0,2520 g ergaben 0,1007 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 23,5%	23,6%.

Sulfochlorid.



Gleiche Teile scharf getrocknete p-Toluchinolin-m-sulfosäure und Phosphorpentachlorid werden im Paraffinbad auf 130° erhitzt Gegen Ende der Reaktion ist es zweckmässig, zur Vertreibung des bei der Reaktion gebildeten Phosphor-Oxychlorides einen mässigen Strom von CO_2 durchzuleiten. Darauf wird das Reaktionsgemenge mit Eiswasser behandelt, um die Phosphorverbindungen in Lösung zu bringen. Das im Rückstand bleibende Sulfochlorid wird mit Aether aufgenommen, der Aether mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und dann im Vakuumexsikkator verdunstet. Es hinterbleiben glänzende gelbliche Schuppen, die den Schmelzpunkt 61° zeigen.

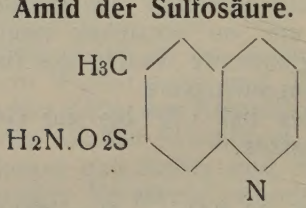
Analyse:

$C_{10}H_8NO_2ClS = 241.$

0,1206 g ergaben 0,0716 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
14,71% Cl.	14,67%.

Amid der Sulfosäure.



Gleiche Teile Toluchinolin-m-sulfochlorid und Ammoniumkarbonat werden längere Zeit im Paraffinbad auf 130° erhitzt. In die flüssige Masse wird dann noch ein Teil Ammoniumkarbonat in kleinen Portionen eingetragen. Die zusammengesinterte Masse wird in Wasser gelöst, woraus nach dem Erkalten weisse, sternförmig angeordnete Nadeln erhalten werden, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 207° zeigen.

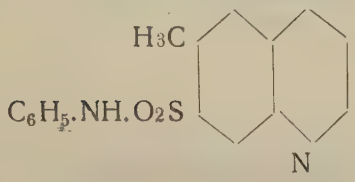
Analyse:

$C_{10}H_{12}N_2O_2S = 224.$

0,3071 g ergaben 35,3 ccm N bei 24° und 745 mm.

Berechnet: N = 12,5. Gefunden: 12,61%.

Anilid der Sulfosäure.



Das Sulfochlorid wird mit überschüssigem Anilin eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Das erkaltete Gemisch wird mit Eiswasser versetzt, worauf man das bei der Reaktion unverbrauchte Anilin mittelst Aethers entfernt. Alsdann fällt das Anilid in sehr feinen, seidenglänzenden Nädelchen aus, die mehrfach aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 214° aufweisen.

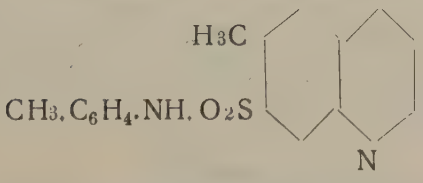
Analyse:

$C_{16}H_{14}N_2SO_2 = 298.$

0,2030 g ergaben 17,0 ccm bei 21° und 746 mm.

Berechnet: 9,42% N. Gefunden: 9,31%.

o-Toluidid der Sulfosäure.



Man erhitzt das Sulfochlorid mit überschüssigem o-Toluidin eine halbe Stunde am Rückflusskühler und versetzt nach dem Erkalten mit Eiswasser. Aus dem Gemisch wurde mit Aether das überschüssige o-Toluidin entfernt, worauf die sonst in Aether oder in Wasser unlösliche Verbindung sich abscheidet. Man kristallisiert die Verbindung aus Alkohol um und erhält so silberglänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 202°.

Analyse:

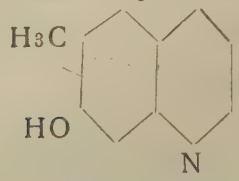
$C_{17}H_{16}N_2O_2S = 312.$

0,1716 g ergaben 14,2 ccm N bei 28° und 746 mm.

Berechnet:	Gefunden:
9,0% N.	9,1% N.

II.

p-Tolu-m-oxychinolin.



Ein Gemisch gleicher Teile von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd (3 Teile) wird im Nickeltiegel mit wenig Wasser angefeuchtet und im Oelbad auf 180° erhitzt. In die Schmelze trägt man in kleinen Anteilen einen Teil p-Tolu-m-chinolinsulfosäure ein und erhitzt 4—5 Stunden lang auf 250—260°. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird mit Wasser aufgekocht, filtriert und mit Salzsäure genau neutralisiert, wobei das p-Tolu-m-oxychinolin in Form grau-grüner Flocken ausfällt. Diese werden scharf getrocknet und der Vakuumsublimation unterworfen. Bei 210° und 11 mm Druck beginnt die Sublimation, bei 240° und 22 mm liegt der Siedepunkt der Substanz. Durch öfteres Sublimieren erhält man sie in schwefelgelben, in Alkohol leicht löslichen Nadeln, die den Schmelzpunkt 244° zeigen.

Analyse:

$C_{10}H_9NO = 159,1.$

0,1042 g ergaben 0,2866 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.

0,1104 g ergaben 8,4 ccm N bei 16° und 742 mm.

Berechnet:	Gefunden:
C: 75,42%	75,01%
H = 5,65%	5,0%
N = 8,80%	8,62%

Chlorhydrat.

Löst man p-Tolu-m-oxychinolin in warmer konzentrierter Salzsäure auf, so scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und den Schmelzpunkt 198° zeigen.

Analyse:

$C_{10}H_{10}NOCl = 195$

0,1250 g ergaben 0,0905 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl: 17,95%	17,90%

Bromhydrat.

Uebergiesst man p-Tolu-m-oxychinolin mit wässriger Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich sofort das bromwasserstoffsaure Salz aus. Nachdem man dasselbe durch vorsichtiges Erwärmen wieder gelöst hat, scheiden sich beim Erkalten feine farblose Kristalle aus, die bei 294° schmelzen.

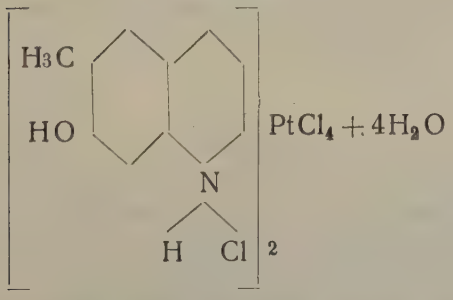
Analyse:

$C_{10}H_{10}NOBr = 239,9$

0,2076 g ergaben 0,1630 g AgBr

Berechnet:	Gefunden:
Br: 33,3%	33,4%

Platinat.



Versetzt man eine salzsaure Lösung des p-Tolu-m-oxychinolins vorsichtig mit einem Ueberschuss einer

10%igen Platinchloridlösung, so fällt das Platinsalz des Oxytoluchinolins in schwach gelblich gefärbten Nadeln aus, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Sie zersetzen sich bei 245—247° unter Aufblähen.

Analyse:

$C_{20}H_{20}N_2O_2Cl_2Pt + 4H_2O = 799{,}6$

0,1760 g nahmen beim Trocknen auf 120° bis zur Gewichtskonstanz ab: 0,0142 g.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 9{,}0\%$	9,03%

0,1020 g ergaben 0,0250 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
$Pt = 24{,}36\%$	24,51%

Pikrat.

Die verdünnte schwefelsaure Lösung des p-Tolu-m-oxychinolins wird mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt. Sofort entsteht ein gelber Niederschlag, der mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und dann unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkristallisiert wird. Man erhält gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 194°.

Analyse:

$C_{16}H_{12}N_4O_8 = 388{,}3.$

0,2230 g ergaben 29,2 ccm N bei 27° und 748 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N: 14,43%	14,24%

Oxalat.

0,2 g p-Tolu-m-oxychinolin werden in 12—15 ccm absoluten Alkohols unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wird etwas mehr als die berechnete Menge (0,2 g) feste Oxalsäure gegeben und die Mischung 2—3 Minuten am Rückflusskühler erhitzt. Aus der vollkommen klaren Lösung scheidet sich schon in der Hitze und mehr noch beim Abkühlen eine gelbe in

tafelförmigen Nadeln kristallisierende Verbindung aus vom Schmelzpunkt 270°.

Analyse:

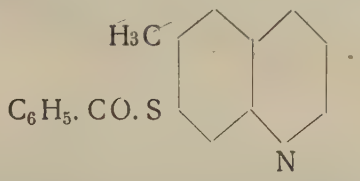
$C_{22}H_{20}N_2O_6 = 408$

0,1676 g ergaben 10,9 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N: 6,9%	7,1%

III.

Benzoylderivat des p-Toluchinolin-m-merkaptans.



Um zu dieser Verbindung zu gelangen, reduziert man das bereits beschriebene Sulfochlorid mit Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure. Zu diesem Zweck lässt man in die klare salzsaure Lösung des Toluchinolin-m-sulfochlorides eine Lösung von 3 Teilen Zinnchlorür (bei Anwendung von 1 Teil Toluchinolinsulfosäure) in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure eintropfen. Sofort scheidet sich unter erheblicher Erwärmung das schwerlösliche Zinndoppelsalz des salzsauren Chinolinmerkaptans als gelber, kristallinischer Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wird dieser über ein Leinwandfilter filtriert und unter Eiskühlung mit verdünnter überschüssiger Natronlauge im Mörser rasch verrieben. Die gelbe Lösung des Natriummerkaptids wird schnell, am besten unter Luftabschluss filtriert, da sich das Merkaptid in alkalischer Lösung an der Luft leicht zu Disulfid verwandelt.

Unter Eiskühlung setzt man nun tropfenweise bis zur völligen Entfärbung Benzoylchlorid zu, wobei sich der Benzoyläther des Chinolinmerkaptans als ein weisser, körniger Niederschlag ausscheidet, der aus Aceton und Wasser umkristallisiert kleine farblose Nädelchen bildet, die bei 90° schmelzen.

Analyse.

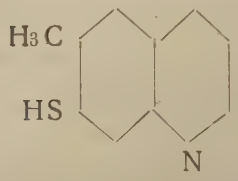
$C_{17}H_{13}ONS = 279{,}19$

0,1484 g ergaben 0,1248 g $BaSO_4$

0,2010 g ergaben 9,4 ccm N bei 25° und 747 mm

Berechnet:	Gefunden:
S: 11,48%	11,54%
N: 5,02%	5,09%

para-Toluchinolin-m-Merkaptan.



Durch Spaltung der beschriebenen Benzoylverbindung in Benzoesäure und Merkaptan gelangte ich zu dem gewünschten Ziele. Zu diesem Zwecke werden 5 g Benzoylprodukt mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure, der noch 15 ccm konzentrierte zugesetzt sind, fünf Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Aus dem erkalteten Gemisch scheidet sich reichlich Benzoesäure ab, nach deren Beseitigung man unter Eiskühlung mit Natronlauge von der Konzentration 1 : 1 eben alkalisch macht. Den Punkt der scharfen Neutralisation erkennt man der Abscheidung des roten Merkaptans, welches sich beim geringsten Ueberschuss unter schwacher Gelbfärbung auflöst. Um das gefällte Merkaptan der Luftoxydation zu Disulfid möglichst wenig auszusetzen, filtriert man diese Lösung möglichst rasch ab und fällt durch Kohlensäure das Merkaptan aus. Auf diese Weise erhält man das Merkaptan als einen Niederschlag von ziegelroten, amorphen Flocken. Zur Reinigung von etwa anhaftenden anorganischen Substanzen nimmt man das Reaktionsgemisch mit Aether auf, trocknet mit entwässertem Glaubersalz, filtriert und destilliert auf dem Wasserbad im Kohlensäurestrom den Aether ab. Es hinterbleibt sodann das Merkaptan als amorphe, rote Substanz. Um analysenreines Merkaptan zu erhalten, wiederholt man das Auflösen in Alkali und die

Ausfällung mit Kohlensäure. So erhält man das Merkaptan in kristallinischer Form. Dieses Produkt wird nun mit wasserfreiem Aether, wie oben angegeben, behandelt. Das über Schwefelsäure und überdies noch auf dem Tonteller getrocknete Merkaptan hat den Schmelzpunkt 112°. Es löst sich leicht in Aceton, Aether, Benzol und Eisessig, schwerer in Wasser und Alkohol. Ein in die fast farblose ätherische Lösung des Merkaptans getauchtes Stück Filtrierpapier wird beim Anhauchen rot. Schmilzt das Merkaptan, so nimmt es eine tief dunkel violette Färbung an. Lässt man die geschmolzene Probe erstarren und prüft man darauf den Schmelzpunkt derselben Probe nach, so zeigt sich, dass keinerlei Veränderung durch das erstmalige Schmelzen eingetreten ist.

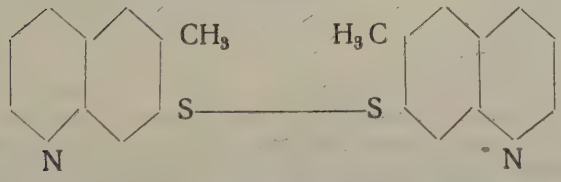
Analyse:

$C_{10}H_9NS = 175{,}1.$

0,1252 g ergaben 0,3160 g CO_2 und 0,0542 g H_2O
0,1992 g ergaben 0,2660 g $BaSO_4$
0,1326 g ergaben 9,5 ccm N bei 19° und 741 mm.

Berechnet:	Gefunden:
C: 69,05%	68,8%
H: 5,1%	4,8%
N: 8,02%	7,9%
S: 18,26%	18,3%

Disulfid.



Während das Merkaptan besonders in ganz reinem Zustande erst bei sehr langem Stehen an der Luft in das Disulfid übergeht, oxydiert sich die alkalische Lösung des Merkaptans sehr rasch. Zur Beschleunigung der Oxydation versetzt man die alkalische Lösung des Merkaptans mit Ferricyankalium, wobei sich sofort

das Disulfid in gelblichen Flocken abscheidet. Aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, bildet es gelbe Kristalle vom Schmelzpunkte 196°.

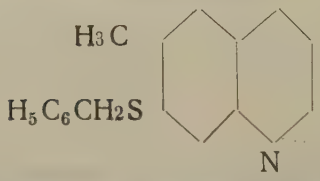
Analyse:

$C_{20}H_{16}N_2S_2 = 348$

0,1772 g ergaben 0,4466 g CO_2 und 0,0740 g H_2O
0,1016 g ergaben 0,1372 g $BaSO_4$
0,0820 g ergaben 5,8 ccm N bei 13°
und 743 mm.

Berechnet:	Gefunden:
C: 68,96%	68,74%
H: 4,59%	4,67%
N: 8,05%	8,13%
S: 18,39%	18,53%

Benzylaether.



2 g Merkaptan werden in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst und solange mit alkoholischer Natronlauge versetzt bis ein deutlicher Farbenumschlag von Rot nach Orange erfolgt ist. Ebenso wurden auch die meisten im folgenden angegebenen Derivate des Toluchinolinmerkaptans dargestellt, indem nämlich das Merkaptan vor jeder Reaktion mit der berechneten Menge Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung in das Merkaptid übergeführt wurde. Hierauf wird in molekularem Verhältnis Benzylchlorid zugefügt und das Gemisch eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wird vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert und das Reaktionsgemisch in Eis gegossen, wobei sich das Derivat in weissen Flocken abscheidet. Diese werden in Alkohol gelöst und unter Wasserzusatz umkristallisiert. Die abgeschiedenen Kristalle bestehen aus feinen, farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt 86° beträgt. Diese Verbindung, sowie

auch die folgenden anderen, kristallisiert nicht, sondern verharzt, wenn auch nur die geringste Abweichung von den molekularen Gewichtsverhältnissen vorkommt.

Analyse:

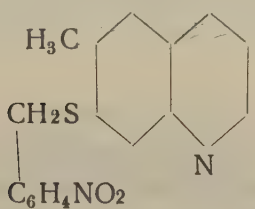
$C_{17}H_{15}NS = 265$

0,1500 g ergaben 6,7 ccm N bei 10° und 745 mm

0,1369 g ergaben 0,1220 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 5,28%	5,22%
S: 12,18%	12,24%

p-Nitrobenzylaether.



2 g Merkaptan werden in der beschriebenen Weise ins Natriummerkaptid übergeführt und mit der berechneten molekularen Menge p-Nitrobenzylchlorid eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Das heisse Reaktionsgemisch wird sofort durch Filtrieren vom ausgeschiedenen Chlornatrium befreit, worauf aus der Lösung das Derivat auskristallisiert. Es wird nochmals aus Alkohol und Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln, die bei 138° schmelzen.

Analyse:

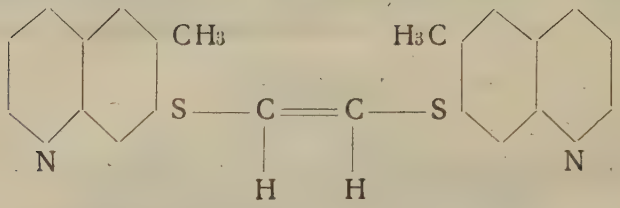
$C_{17}H_{14}N_2O_2S = 310$

0,1372 g ergaben 0,1036 g $BaSO_4$

0,1310 g ergaben 10,7 ccm N bei 19° und 734 mm

Berechnet:	Gefunden:
S: 10,32%	10,36%
N: 9,03%	9,01%

Condensation des Merkaptans mit Dichloraethylen.



Die Lösung des Merkaptans in absolutem Alkohol nebst der berechneten Menge Natriumalkoholat wird mit der molekularen Menge Dichloräthylen im Bombenrohr 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch in Eis eingetragen, wobei sich das Derivat flockig abscheidet. Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bildet es farblose Kristalle, die sich schwer in Wasser, Alkohol oder Aether lösen und deren Schmelzpunkt bei 144° liegt.

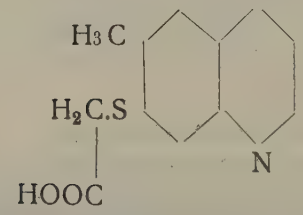
Analyse:

$C_{22}H_{18}S_2N_2 = 374{,}2$

0,1294 g ergaben 8,7 ccm N bei 20° und 748 mm

Berechnet:	Gefunden:
N: 7,5%	7,53%

Condensation des Merkaptans mit Monochloressigsäure.



Man versetzt das Natriummerkaptid in absolut alkoholischer Lösung mit der genau berechneten Menge Monochloressigsäure (1,16 g auf 2 g) und kocht 10 Minuten lang am Rückflusskühler. Dann trägt man das Reaktionsgemisch in Eiswasser ein und kristalli-

siert aus heissem Alkokol um. So erhält man gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 209°. Sie sind wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Analyse:

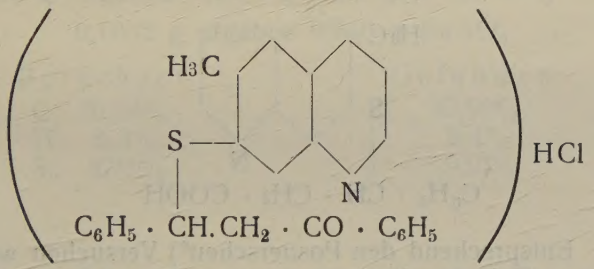
$C_{12}H_{11}O_2NS = 233{,}18.$

0,1186 g ergaben 6,8 ccm N bei 28° und 748 mm
0,1516 g ergaben 0,1498 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
N: 6,02%	6,15%
S: 13,74%	13,57%

Anlagerung von Toluchinolin-m-Merkaptan an ungesättigte Verbindungen.

1. Anlagerung an Benzylidenacetophenon.



Molekulare Mengen des Merkaptans, das in möglichst wenig Eisessig gelöst ist, werden mit Benzylidenacetophenon, das ebenfalls in möglichst wenig mit gasförmiger Salzsäure gesättigtem Eisessig gelöst ist, im Rohre mehrere Stunden auf 110° erhitzt. Dann wird der Bombeninhalt, der vor dem Erhitzen farblos, jetzt aber grün ist, in Eiswasser eingetragen, worauf sich nach längerem Stehen das Derivat in derben blassgrünen Kristallen abscheidet. Infolge seiner Unlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln musste auf die Reinigung der Substanz durch Umkristallisieren verzichtet werden. Um sie aber dennoch analysenrein zu erhalten, dekantiert man sie öfters mit absolutem Alkohol und Aether und erhält so schliesslich blassgrüne Kristalle vom Schmelzpunkt 212°. Das Halogen wurde durch Schmelzen mit CaO

und nachheriges Fällen als Chlorsilber einwandsfrei in der Verbindung nachgewiesen, so dass nach ausgeführter Analyse obige Formel als gerechtfertigt erscheinen muss.

Analyse:

$C_{25}H_{22}ONSCl = 420{,}7.$

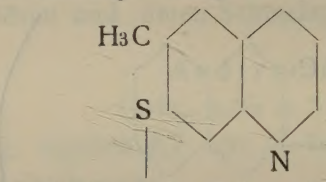
0,1166 g ergaben 0,0630 g $BaSO_4$

0,1259 g ergaben 4,1 ccm N bei 27° und 745 mm

0,1192 g ergaben 0,0408 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
S: 7,62%	7,42%
N: 3,4%	3,5%
Cl: 8,4%	8,3%

2. Anlagerung an Zimtsäure.



$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$

Entsprechend den Posnerschen*) Versuchen wurde 1 g p-Toluchinolin-m-merkaptan mit 0,8 g Zimtsäure in 10 ccm mit gasförmiger Salzsäure gesättigtem Eisessig in der Kälte gelöst und dann das Reaktionsgemisch im Bombenrohr auf 120° 9 Stunden lang erhitzt. Sobald der Rohrinhalt erkaltet ist, und man von geringen Mengen nicht umgesetzter Zimtsäure abfiltriert hat, giesst man die Lösung in viel Eiswasser. Es scheidet sich dann sofort das Reaktionsprodukt in kristallinischen Blättchen aus.

Die Reaktion verläuft analog wie die Anlagerung von Phenylmerkaptan an Zimtsäure, in dem Sinne nämlich, dass unter Uebergang der Doppelbindung in eine einfache das Wasserstoffatom des Merkaptans an das α, der Merkaptanrest aber an das ß-Kohlenstoffatom wandert.

*) B. B. 40, 4791.

Posner*) hat ja den Stellungsnachweis für den Merkaptanrest dadurch geführt, dass er ein Molekül Thio-p-Kresol an Zimtsäure anlagern liess und durch darauf folgende Oxydation jene (ß)-p-Tolylsulfonhydrozimtsäure erhielt, die früher schon Kohler und Reimer bei der Einwirkung von p-toluolsulfinsaurem Natrium auf ß-Bromhydrozimtsäuremethylester und darauffolgendes Verseifen des gebildeten p-Tolylsulfonhydrozimtsäureesters erhalten hatten.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man schwach gelb gefärbte Nädelchen, die bei 226° schmelzen.

Die Substanz weist sowohl basische wie saure Eigenschaften auf.

Analyse:

$C_{19}H_{17}O_2NS = 323{,}22$

0,1516 g ergaben 0,3920 g CO_2 und 0,0728 g H_2O

0,1032 g ergaben 0,746 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
C: 70,54%	70,52%
H: 5,3%	5,4%
S: 9,91%	9,93%

*) Chem. Zentralblatt 1904. I. 876.

Uebersicht der dargestellten Verbindungen.

Verbindung	Schmelzpunkt
1. $C_{10}H_9NSO_3 + 1\,H_2O$	—
2. $C_{10}H_8NSO_3\frac{Ba}{2}$	—
3. $C_{10}H_8NSO_3Cl$	61°
4. $C_{10}H_{12}N_2SO_2$	207°
5. $C_{16}H_{14}N_2SO_2$	214°
6. $C_{17}H_{16}N_2SO_2$	202°
7. $C_{10}H_9NO$	244°
8. $C_{10}H_{10}NOCl$	198°
9 $C_{10}H_{10}NOBr$	294°
10. $C_{20}H_{20}N_2O_2PtCl_6 + 4H_2O$	245—247°
11. $C_{16}H_{12}N_4O_3$	194°
12. $C_{22}H_{20}N_2O_6$	270°
13. $C_{17}H_{13}NOS$	90°
14. Zinndoppelsalz des p-$C_{10}H_8NSH$	—
15. $C_{10}H_8NSH$	112°
16. $C_{20}H_{16}N_2S_2$	196°
17. $C_{17}H_{15}NS$	86°
18. $C_{17}H_{14}N_2SO_2$	138°
19. $C_{22}H_{18}N_2S_2$	144°
20. $C_{12}H_{11}NSO_2$	209°
21. $C_{25}H_{22}NSOCl$	212°
22. $C_{19}H_{17}NSO_2$	226°

Vorstehende Untersuchungen wurden im chemischen Universitätslaboratorium (Abteilung der philosophischen Fakultät) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Herrn Professor Dr. A. Edinger, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus. Zugleich ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. L. Gattermann, für die gütige Förderung meiner Arbeit und das stets in so reichem Masse bewiesene Wohlwollen herzlichst zu danken.